

© WPI / Thomson

(2)

- AN - 1992-265640 [32]
- TI - (Foamed) styrene-modified polyethylene particles prepn. - by suspending polyethylene@ resin particles and styrene monomer in aq. medium and polymerising in presence of organic peroxide
- AB - Styrene-modified polyethylene particles are prepd. by suspending polyethylene resin particles and a styrenic monomer in an aq. medium, and polymerising the monomer in the presence of monomer(s) contg. partly or fully an organic peroxide for forming t-amloxy radical. Foamed styrene-modified polyethylene particles are prepd. by using the polyethylene resin particles impregnated with a foaming agent of organic solvent type having a b.pt. lower than the softening pt. of foamed polystyrene polymer. The polyethylene resin comprises at least 50 wt. ethylene unit (e.g., branched low density polyethylene, linear low density polyethylene, high density polyethylene, ethyl/propylene copolymer, ethylene/propylene/butene-1 terpolymer, EVA copolymer, ethylene/acrylic acid copolymer, ethylene/(meth)acrylate ester copolymer, etc.. It is blended opt. with a seeding agent (e.g. Zn<sup>2+</sup> or Al stearate, etc.), flame-retarding agent, antioxidant, UV absorber, etc.. The particles have a wt. = 0.1-5mg and are formed by strand-cutting, cutting in water or hot-cutting. The styrenic monomer is non-substd. styrene or its mixt. with substd. styrene, acrylonitrile, (meth)acrylate ester, maleic anhydride, etc..
- ADVANTAGE :  
The initiator controls the graft copolymerisation and enhances the formation of homostyrene polymer. It provides styrenically modified foaming polyethylene resin particles capable of foaming in a mould under a steam pressure equal to that for conventional foaming polystyrene pa
- IV - FOAM POLYSTYRENE MODIFIED POLYETHYLENE PARTICLE PREPARATION SUSPENSION  
POLYETHYLENE@ RESIN STYRENE MONOMER AQUEOUS MEDIUM POLYMERISE PRESENCE  
ORGANIC PEROXIDE
- PN - JP4183706 A 19920630 DW199232  
JP2915134B2 B2 19990705 DW199932
- IC - C08F255/02; C08F4/34; C08J9/16; C08L23/04  
- C08F212/08
- MC - A02-A01 A04-C01A A04-G02D A08-B04 A12-S04A
- DC - A13 A17
- PA - (MITP ) MITSUBISHI YUKA BADISCHE KK
- IN - KATO Y; OGI S; SUZUKI T; UEDA Y
- AP - JP19900313281 19901119; [Previous Publ JP4183706 A 00000000]
- PR - JP19900313281 19901119

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:26:29 JST 12/12/2006

Dictionary: Last updated 11/10/2006 / Priority:

---

**FULL CONTENTS**

---

**(57) [Claim(s)]**

[Claim 1] The polymerization initiator of a 1.0 – 3.0 weight part is distributed in an aqueous medium to the straight chain-like low-density-polyethylene resin particle 100 weight part non-constructed a bridge, the vinyl aromatic series monomer 5 – 300 weight parts, and this monomer 100 weight part. After heating to the temperature which the polymerization of this monomer does not start substantially and making this monomer sink into the inside and the surface of said polyethylene system resin particle, The polymer particles which the temperature of the above-mentioned water soil suspension was raised, and polymerized this monomer and in which the vinyl aromatic series polymer of 0.05–0.1 micrometer of mean particle sizes carried out micro distribution into this polyethylene system resin particle are obtained. The manufacture method of the property modification polyethylene system resin foaming fabrication object characterized by being filled up with the preliminary foaming particles which the volatile foaming agent was made to sink into said polymer particle, were made to foam during a polymerization or after the end of a polymerization, and were obtained in a metallic mold, carrying out heating weld, and acquiring a foaming fabrication object.

[Claim 2] The manufacture method according to claim 1 that a vinyl aromatic series monomer is a 30 – 200 weight part to the straight chain-like low-density-polyethylene resin particle 100 weight part non-constructed a bridge.

[Claim 3] The manufacture method according to claim 1 or 2 that a polymerization initiator is a 1.1 – 2.0 weight part to a vinyl aromatic series monomer 100 weight part.

[Claim 4] The manufacture method according to claim 1, 2, or 3 that the density of a foaming fabrication object is [ a Charpy impact value ] 1.0 or more 19g / above \*\*.

---

**[Detailed Description of the Invention]****[Industrial Application]**

This invention relates to the manufacture method of the rigid and shock-proof extremely excellent property modification polyethylene system resin foaming fabrication object in more detail about the manufacture method of the straight chain-like low-density-polyethylene resin foaming fabrication object for which a bridge is not constructed [ by which property modification was carried out ].

**[Description of the Prior Art]**

Generally, the foaming object of polyethylene system resin has the strong point of elasticity being high and excelling in oil resistance and shock resistance other than the feature that distorted recuperative strength is large, also to repeated stress, and is widely used as important labeling and packaging materials. However, preliminary foaming particles, nothing, and this are fabricated for polyethylene system resin particles in a model. When acquiring a foaming fabrication object, it is easy to start contraction of the preliminary foaming particle or the foaming fabrication object after the fabrication in a model from the rigid lowness of polyethylene, and has the demerit in which the acquired foaming fabrication object is soft and compressive strength is low.

How to polymerize by infiltrating a PINIRU aromatic series monomer into polyethylene system resin as how to improve such a fault, and to obtain property modification polyethylene system resin preliminary foaming particles are a JP,45-32623,B number, 51-46138, 52-10150, 59-3487, etc. It is proposed.

However, since sinking in and the polymerization to polyethylene system resin of a vinyl aromatic series monomer are performed in simultaneous parallel by these methods, There is a problem that this monomer of quantity that cannot be disregarded before heterogeneity arises in a polymerization reaction in the

particle surface and Uchibe, and the homogeneity of generation particles is inferior as a result and polyethylene system resin sinks in will polymerize as independent particles.

In order to solve these problems, it is at a JP,58-53003,B number, 58-51009, and 58-51010, When the sinking-in polymerization of the polymerization initiator of a 0.01 - 0.8 weight part is carried out to a vinyl system monomer and this monomer 100 weight part at polyethylene system resin particles, After decomposition of a polymerization initiator infiltrates this 80% or more of monomer at the temperature which is not started substantially, the method of polymerizing by raising temperature is indicated.

According to this method, the homogeneity of generation particles improves and it is indicated by by separating a sinking-in process and a polymerization process that the independent polymer of a vinyl system monomer does not generate as a matter of fact.

Moreover, although the method of carrying out the sinking-in polymerization of the styrene monomer is indicated in the JP,62-59642,A number at high-density polyethylene system resin particles, it is necessary to use the bridge-construction-ized particles of 10 to 40% of the rate of a gel part.

#### [Problem(s) to be Solved by the Invention]

The generation particles obtained like the above by carrying out the sinking-in polymerization of the vinyl system monomer at polyethylene system resin particles, Although it has the sea island structure which vinyl system polymer particles are distributing in the matrix of polyethylene system resin When based on said conventional technology, rigidity and shock resistance may not satisfy the foaming fabrication object acquired by bridge-construction-izing being required, and the diameter of a distributed particle of a vinyl system polymer being large, carrying out preliminary foaming of these generation particles, and carrying out hot forming further.

#### [Means for Solving the Problem]

By this invention, it excels in the shock resistance which is the character of polyethylene system resin original. And it aims at manufacturing the property modification polyethylene system resin foaming fabrication object which improved rigidity. 1.0-3.0 weight part use of the quantity of the polymerization initiator which a vinyl aromatic series monomer is polymerized to the straight chain-like low-density-polyethylene resin particles non-constructed a bridge, and is sold to them is carried out to this monomer 100 weight part, and the diameter of a distributed particle of the vinyl aromatic series polymer in generation particles is made small. Therefore, the method of manufacturing the cast equipped with the outstanding shock resistance and rigidity is offered.

This invention Namely, the straight chain-like low-density-polyethylene resin particle 100 weight part non-constructed a bridge, The polymerization initiator of a 1.0 - 3.0 weight part is distributed in an aqueous medium to the vinyl aromatic series monomer 5 - 300 weight parts, and this monomer 100 weight part. After heating to the temperature which the polymerization of this monomer does not start substantially and making this monomer sink into the inside and the surface of said polyethylene system resin particle, The polymer particles which the temperature of the above-mentioned water soil suspension was raised, and polymerized this monomer and in which the vinyl aromatic series polymer of 0.05-0.1 micrometer of mean particle sizes carried out micro distribution into this polyethylene system resin particle are obtained. The manufacture method of the property modification polyethylene system resin preliminary foaming particles characterized by being filled up with the preliminary foaming particles which the volatile foaming agent was made to sink into said polymer particle, were made to foam during a polymerization or after the end of a polymerization, and were obtained in a metallic mold, carrying out heating weld, and acquiring a foaming fabrication object is made into the contents. It is.

The straight chain-like low density polyethylene for which a bridge is not constructed [ which is used in this invention ] has the desirable copolymer of ethylene and an alpha olefin. 1-BUTEN [ for example, ], 1-pentene, 1-HEKISEN, 3, and 3-\*\*\*\*\*- 1-BUTEN, 4-\*\*\*\*\*- 1-pentene, 4, and 4-\*\*\*\*\*- 1-pentene, 1-OKUTEN, etc. are mentioned as an alpha olefin. Moreover, it is even if it uses together low density polyethylene, high-density polyethylene, an ethylene propylene copolymer, an ethylene propylene butene-1 copolymer, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene acrylic acid copolymer, ethylene VCM/PVC copolymers, and these two sorts or more in a little ranges. It is good.

As for form, it is desirable that it is in particle states, such as powder and a pellet type. The average particle diameter is a range with about 0.05-5 suitablenmm. When the big particles which \*\*\*\* of a foaming agent is intense and exceed 5mm when smaller than 0.05mm are used, the distribution at the time of a polymerization is difficult, and since the restoration nature at the time of fabrication worsens, it is not desirable.

As the vinyl aromatic series monomer used in this invention, Besides styrene, MECHIRU styrene, JIMECHIRU styrene, ethyl styrene, alpha-substitution styrene, such as nucleus substitution styrene,

such as iso pro pill styrene and KURORU styrene, and alpha-methylstyrene, etc. Independent or two or more sorts of mixtures, Or as for the above-mentioned monomer, a little other copolymerizable monomers, for example, acrylonitrile, acrylic ester, methacrylic acid ester, JIBINIRU benzene, and maleic acid mono-\*\*\*\*, a mixture with JIARUKIRU and others is used.

the quantity of a vinyl aromatic series monomer receives the straight chain-like low-density-polyethylene resin 100 weight part non-constructed a bridge — a 5 - 300 weight part — it is a 30 - 200 weight part preferably. If 300 weight parts are exceeded, since a vinyl aromatic series monomer all is not uniformly absorbed by this straight chain-like low-density-polyethylene resin but the monomer which is not absorbed polymerizes independently, it is not desirable. Moreover, the straight chain-like low-density-polyethylene resin which absorbed the vinyl aromatic series monomer so much results in losing character peculiar to straight chain-like low density polyethylene. On the other hand, since [ that under 5 weight parts of a rigid improvement of straight chain-like low-density-polyethylene resin are enough as a vinyl aromatic series monomer ] it is not carried out, it is not desirable.

As a polymerization initiator used in this invention, what is generally used as an initiator for suspension polymerization of a vinyl aromatic series monomer can be used as it is. For example, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, t-butyl peroxide, tert-butyl peroxide benzoate, 1, and 1-screw 3, 3, 5-bird MECHIRUSHIKUROHEKISAN, (Tert-butyl peroxide) Organic peroxide, such as t-butyl peroxide ISOPUROPURU carbonate, 2, and 2-bis(tert-butyl peroxide) butane and dicumyl peroxide; they are azo compounds, such as azo-isobutyro-dinitrile and azobis dimethylvaleronitrile, etc. these polymerization initiators are independent — two or more sorts may be used together and you may use again. The polymerization initiator should be oil-soluble nature, make it dissolve in a vinyl aromatic series monomer, or makes a polymerization reaction dissolve trouble in a little dirty solvents, for example, toluene etc., and is added in an aqueous medium simultaneous or separately with a vinyl aromatic series monomer. the amount of the polymerization initiator used receives a vinyl aromatic series monomer 100 weight part — a 1.0 - 3.0 weight part — it is a 1.1 - 2.0 weight part preferably. Shock resistance with a foaming fabrication object peculiar to about [ that rigidity is not improved ] and polyethylene system resin with which the diameter of a distributed particle of the vinyl aromatic series polymer in the property modification polyethylene system resin particles obtained is large, carries out preliminary foaming of this particle, carries out hot forming further, and is obtained is spoiled under in 1.0 weight part. Even if it uses it exceeding 3.0 weight parts, since the molecular weight of a vinyl aromatic series polymer becomes small more than needed, it is not desirable.

By making the amount of polymerization initiators into a 1.0 - 3.0 weight part, it can be possible to make small the diameter of a distributed particle of the vinyl aromatic series polymer in generation.

polymerization particles, and to maintain at the molecular weight more than fixed, and the rigidity and shock resistance of a foaming fabrication object can be raised by leaps and bounds.

As soil suspension used in this invention, poorly soluble inorganic matters, such as water-soluble polymer substance; calcium phosphate, such as polyvinyl alcohol, a poly vinyl pylori boss, and methyl cellulose, pyrophoric acid magnesium, and magnesium oxide, and others are used.

Sinking in of a vinyl aromatic series monomer is performed under churning by heating under the conditions which the polymerization of this monomer does not start substantially. Although the higher one of sinking-in temperature is desirable from a point of sinking-in promotion, since the vinyl aromatic series monomer before sinking in polymerizes by \*\*\*\* decomposition of a polymerization initiator, proper temperature setting is required. the optimal sinking-in temperature which is alike and receives preparation vinyl aromatic series single \*\*\*\*\* can be set up by making a part for the increase in weight after polyethylene system resin of weight known is immersed in a lot of vinyl aromatic series monomers for 30 minutes into the amount of saturation sinking in in that temperature, and carrying out what point of this measurement under that temperature. About 3 hours is suitable for sinking-in time from 30 minutes. After sinking in of a vinyl aromatic series monomer, the temperature of water soil suspension is raised again and a vinyl aromatic series monomer is polymerized under churning. Generally under the temperature which decomposition of a polymerization initiator fully starts, polymerization time is 3 to 20 hours.

It is a thing with the character not to dissolve the generated property modification polyethylene system resin particles as a foaming agent used in this invention, or to make it swell slightly, and the thing of gas or a liquid is always used by normal pressure. For example, n-propane, n-butane, iso butane, n-pen tongue, an iso pen tongue, Resin fellows hydrocarbon, such as a neo pen tongue, n-hexane, and iso HEKISAN, Alicycle fellows hydrocarbon, such as cyclo butane and a cyclo pen tongue, and methyl chloride, these are independent at halogenated hydrocarbon, such as ethyl chloride, methylene chloride,

bird chloro fluoro methane, dichloro fluoro methane, dichloro difluoromethane, chloro difluoromethane, and dichloro tetrafluoro ethane, -- or -- two or more sorts are mixed It can use.

You may use like the above whichever of the method of depending the property modification polyethylene system resin particles which were obtained by carrying out as a method of carrying out preliminary foaming on steam which is well-known technology, and the method proposed in the West German publication of patent applications No. 2,107,683, a JP,56-1344,B number, etc. For example, the method of a JP,56-1344,B number distributes generation particles in an aqueous medium under existence of a volatile foaming agent and a suspension in a resisting pressure container. After heating in this state and infiltrating a volatile foaming agent into particles, while keeping constant this internal pressure inside a resisting pressure container in the state where it heated under the pressurization more than the steam pressure of a volatile foaming agent more than the apparent initial softening of these particles, it is water about this resisting pressure container to these particles. It emits to a low-pressure area.

It is filled up in the metallic mold which cannot be sealed although it can be closed down, heating weld is carried out, and the preliminary foaming particles which were obtained by carrying out like the above are used as a foaming fabrication object. The acquired foaming fabrication object has with a Charpy impact values of 1.0 or more high rigidity and the outstanding shock resistance the forming object density of 19g / above \*\*.

#### [Function and Effect]

[ this invention ] by carrying out 1.0-3.0 weight part use of the polymerization initiator in which the straight chain-like low-density-polyethylene resin particles non-constructed a bridge are used, this monomer is polymerized to a vinyl aromatic series monomer 100 weight part, and it deals, as mentioned above The diameter of a distributed particle of the vinyl aromatic series polymer which exists in the resin particles generated after the polymerization is the method which about [ of the diameter of a particle by 0.05-0.1 micrometer and the conventional method ] 1/10 may be made to carry out micro distribution. It is the thing of the level which cannot be attained at all by simple blend with a natural thing.

The foaming fabrication object acquired by being filled up in the model which cannot be sealed although the property modification polyethylene system resin preliminary foaming particles manufactured by this invention can be closed, and carrying out hot forming, Compared with the polyethylene system resin foaming fabrication object in which property modification was carried out by the conventional vinyl aromatic series, it has higher rigidity and the outstanding shock resistance, and is used suitably for shock absorbing material, a packaging medium, a container, etc.

#### [Example]

Hereafter, although an example explains in more detail, this invention is not limited to these.

An example 1-5, comparative example 1-4 It is to the autoclave of content volume 3.5\*\* as a pure water 400 weight part, the density of 0.93g/cm<sup>2</sup>, the straight chain-like low-density-polyethylene resin particle (product made from Mitsui petrochemistry "ULTZEX 3021F") 100 weight part for MFR2.1g / 10 minutes, and soil suspension. An alpha olefin SURUFON acid soda 0.1 weight part, a tricalcium phosphate 3 weight part, Furthermore, what dissolved 1 of quantity shown in 1st table as polymerization initiator, 1-screw (tert-butyl peroxide) 3, 3, and 5-bird MECHIRUSHIKUROHEKISAN in the styrene monomer of the quantity shown in the 1st table was added and agitated, and it was considered as water soil suspension. Subsequently, this water soil suspension was held for 1 hour at the styrene monomer and the sinking-in temperature of a polymerization initiator which are shown in the 1st table, and the styrene monomer and the polymerization initiator were made to sink in into polyethylene resin particles.

Next, temperature of this water soil suspension was \*\*\*\*(ed) at 115 degrees C, it held at this temperature for 4 hours, and the polymerization was completed.

cooling and taking out resin particles, after pressing fit after cooling and a butane (n-butane. 75% and iso butane 25%) 30 weight part to 70 degrees C and holding at this temperature for 1 hour -- pickling -- it washed and dried.

The obtained fizz particles were made to foam in steam, and the metallic mold which has many 300x170x40mm small holes which cannot be sealed although it can be closed down was filled up, and after pouring in steam of the pressure of 1.0 kgf/cm<sup>2</sup> from the small hole and heating it for 40 seconds, it cooled for 90 seconds and took out.

The density of the acquired foaming fabrication object, the degree of weld, compressive strength, and a Charpy impact value are shown in the 1st table.

An example 6-8, comparative example 5-7 Until it sets up as the quantity of the above-mentioned polymerization initiator and the quantity of a styrene monomer are shown in the 1st table, and it completes a polymerization It carried out like the \*\*\*\*\* example and the comparative example, and

after that, it cooled to 60 degrees C, the dichloro difluoromethane 50 weight part was pressed fit, and it \*\*\*\*(ed) again, and held at 130 degrees C. Subsequently, it foamed by opening the end of a container wide, holding internal pressure to 30 kgf/cm<sup>2</sup> in N<sub>2</sub>. The obtained preliminary foaming particles were fabricated like the example and the comparative example. The result of having evaluated the physical properties of the acquired foaming fabrication object is shown in the 1st table.

第 1 表

		ポリエチレン樹 脂粒子/スチレ ン単量体 (重量比)	スチレン単量体 及び重合開始剤 の含浸温度 (°C)	重合開始 剤部数 (重量部)	スチレン重 合体の平均 粒子径 (μm)	予備発 泡粒子 倍率	発泡成 形体密 度 (g/ℓ)	発泡成形体物性		
								50%圧 縮強度	シャルビ ー衝撃値	融着 度
実施例	1	100/10	40	1.1	0.07	40	23	1.9	2.8	○
	2	100/100	85	1.1	0.08	45	21	2.3	1.5	○
	3	100/100	85	2.5	0.05	40	23	2.2	1.4	○
	4	100/150	90	1.1	0.09	50	19	2.4	1.2	◎
	5	100/300	95	1.1	0.10	50	20	2.5	1.0	◎
	6	100/100	85	1.1	0.08	35	27	2.6	1.6	○
	7	100/150	90	1.1	0.09	45	21	2.3	1.2	○
	8	100/300	95	1.1	0.10	45	21	2.4	1.0	◎
比較例	1	100/100	85	0.4	0.26	48	20	1.7	0.8	△
	2	100/100	85	0.8	0.20	42	23	1.8	0.9	○
	3	100/100	85	3.2	0.04	38	25	1.8	0.8	×
	4	100/350	98	1.1	—	50	20	2.0	0.4	○
	5	100/100	85	0.4	0.26	40	24	1.9	0.7	△
	6	100/100	85	0.8	0.20	38	25	2.0	0.8	○
	7	100/100	85	3.2	0.04	35	28	2.0	0.9	×

(\*\*) (1) 50% compressive strength: It measured according to the JIS K 6767 method.

(2) Charpy impact value: By the 20x30x150mm specimen (with no notch), the Charpy examination machine was set as the hammer weight of 20kg, 124 hammer angles, and Sepang 90mm, and was measured.

(3) the degree of weld: a forming object — pulling — it judged in the state of destruction of the fracture surface when fracturing.

○ : in less than 10 to 40%\*\*particle surface exposure, less than 40 to 70%:particle surface exposure is [ particle surface exposure / less than 10%○:particle surface exposure ] 70% or more.

[Translation done.]

(2)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-183706

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 255/02  
4/34  
C 08 J 9/16

識別記号

MQG  
MEN  
CES

庁内整理番号

7142-4J  
8016-4J  
7148-4F※

⑭ 公開 平成4年(1992)6月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法

⑯ 特 願 平2-313281

⑰ 出 願 平2(1990)11月19日

⑱ 発 明 者 扇 晋 哉 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化パーデイツシエ株式会社内

⑲ 発 明 者 鈴 木 高 徳 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化パーデイツシエ株式会社内

⑳ 発 明 者 上 田 米 造 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化パーデイツシエ株式会社内

㉑ 出 願 人 三菱油化パーデイツシエ株式会社 三重県四日市市川尻町1000番地

㉒ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、 $\alpha$ -アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いることを特徴とする、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法。

2. 水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する際に、記単量体の重合の前後を問わず、生成ポリスチレン系重合体の軟化温度

より低い沸点の有機溶剤からなる発泡剤を該樹脂粒子に含浸させて、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、 $\alpha$ -アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いることを特徴とする、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の背景)

<産業上の利用分野>

本発明は、弾性および緩衝性のすぐれた発泡体を与える発泡性ポリエチレン粒子の製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、スチレンで改質した発泡性改質ポリエチレン粒子の製造法に関する。別の観点からみれば、本発明は、ポリエチレンで改質された発泡性ポリスチレン粒子の製造法に関する。本発明は、改質ポリエチレンの製造法にも関する。

## &lt;従来の技術及び問題点&gt;

予備発泡粒子を型内に充填して蒸気等によって加熱して最終的に発泡させて得られる型内成形体は、緩衝材、包装材、断熱材、建築資材等として広範囲に利用されており、その需要は近年とみに増大している。

この種の成形体の製造には発泡性ポリスチレン粒子が主に用いられており、スチレンモノマーを水性懸濁系で重合させ、生成ポリスチレンの軟化点より低い沸点の有機溶剤からなる発泡剤たとえばブタン、ペンタン等をスチレンモノマーにあるいは生成ポリスチレン粒子に含浸させて、発泡性ポリスチレン粒子を製造することは公知である。

一般に、ポリスチレン発泡体の成形は、このような発泡性ポリスチレン粒子をスチームで加熱して予備発泡させた後に、熱成工程を経て、樹脂は閉鎖しうるがスチーム等の加熱用流体は密閉されない金型に充填し、スチームで加熱して発泡成形させることにより行なう。

しかし、このポリスチレン発泡体は、繰り返し

の外部応力に対し歪みの回復力が弱くて、形状が変形するという弾性密度が弱い欠点がある。

一方、低密度ポリエチレンの発泡体は、弾性が高くて繰り返しの応力に対しても歪みの回復力が大きい利点を有するが、圧縮強度が劣る。

近時、スチーム加熱発泡成形可能な発泡性ポリエチレン粒子が開発されたが、しかし、これは発泡時にガスの拡散が速いため加圧熱生のための装置が必要であり、成形条件の設定が難しく、広く一般加工メーカーに受けいられる状態には到っていない。

単にポリスチレン発泡体の弾性を回復するのみであるなら、予備発泡ポリスチレン粒子とポリエチレンに発泡剤を含浸させて予備発泡した粒子をブレンドして型発泡成形することも考えられるが、このような成形法では異種のビーズ同志の融着が悪くて、実用的な発泡成形品を製造することができない。

このような従来の欠点を考慮して、本発明者らは、弾性および緩衝性のすぐれた発泡体を与える

スチーム加熱型発泡成形可能な改質ポリスチレン粒子を製造するものとして、ポリエチレン粒子とスチレンモノマーと重合触媒とを水性媒体中に分散させ、これに常態で気体ないし液体の物理的発泡剤を圧入し、加熱加圧下にスチレンを懸濁重合させて、発泡性スチレン改質ポリエチレン粒子を製造する方法を提案した（特公昭53-11993号、特公昭59-3487号）。

これらの改良方法により製造される発泡性スチレン改質ポリエチレン粒子は、ポリエチレン中にポリスチレン粒子が分散された構造を持ち、重合に際して生成したスチレングラフトポリエチレンがポリエチレンとポリスチレンとを結びつけるインターポリマーの作用をするため、この発泡性スチレン改質ポリエチレン粒子を用いてある程度所望の倍率まで発泡させることができ、また、該発泡粒子を用いて型内成形した場合に綺麗な外観を有する成形体を得ることができる。

しかし、この先行発明の発泡粒子においても、通常のポリスチレン発泡粒子を用いて型内成形し

て発泡成形体を得ようとする場合と比較して、問題がない訳ではなかった。すなわち、型内成形時の加熱スチームの圧力を高くするか、あるいはスチーム加熱時間を長くしないと、綺麗な外観を有する成形体を得ることが困難であり、また逆にスチーム加熱をしすぎた場合には成形体の金型への焼き付きが発生し、離型が困難であって、無型に離型させようとする成形体に変形してしまうというような問題点があった。

## 〔発明の概要〕

## &lt;問題点を解決する為の手段&gt;

本発明は、上記のスチレン改質エチレン系樹脂粒子の製造の際に使用するスチレン系単量体を重合させるための開始剤として、 $\alpha$ -アミロキシラジカルを発生させる有機過酸化物開始剤を用いると成形性の優れた発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を得ることができるという発見に基づくものである。

すなわち、本発明によるスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法は、水性媒体中にポリエ



チレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、 $t$ -アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いること、を特徴とするものである。

また、本発明による発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の製造法は、水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子とスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する際に、前記単量体の重合の前後を問わず、生成ポリスチレン系重合体の軟化温度より低い沸点の有機溶剤からなる発泡剤を該樹脂粒子に含浸させて、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体を重合させる開始剤の少なくとも一部として、 $t$ -アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いること、を特徴とするものである。

ト物の生成量が少なく、ホモポリスチレン量が増加すると推定される。また、このホモポリスチレン量が多いことが、発泡剤を導入しなかったときの本発明スチレン改質ポリエチレン系樹脂の良好な特性の発現に寄与しているものと推定される。

#### 〔発明の具体的説明〕

##### <重合方式>

本発明で採用する重合方式は、水性媒体中にポリエチレン系樹脂粒子と、この懸濁液中にスチレン系単量体とを懸濁させ、該単量体を重合させることによってスチレン改質ポリエチレン樹脂粒子を製造することからなるものである。

このような方式による場合は、スチレン系単量体の大部分（好ましくは80重量%以上）はポリエチレン系樹脂粒子に吸着され、すなわちスチレン系単量体の大部分がポリエチレン系樹脂粒子中に吸収されて、重合が進行する。もっとも、スチレン系単量体の量がポリエチレン系樹脂粒子の量に比べて著しく多いときは、このような吸着／吸収状態にないスチレン系単量体の重合も進行する

##### <発明の効果>

本発明は、特定の重合開始剤、すなわち $t$ -アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤、の使用に主要な特徴を有するものであり、この開始剤の使用によって、発泡ポリスチレンと同程度の加熱スチーム圧力での型内成型が可能な発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子が得られる。本発明によれば発泡剤を導入しない場合にも、すぐれた樹脂特性の複合樹脂が得られる。

従来、添加するスチレン系単量体を重合させる開始剤としては、ベンゾイルパーオキシサイド、 $t$ -ブチルパーオキシオクトエート等が通常用いられている。しかし、これらの開始剤を用いた場合は、重合の際にポリスチレンとポリエチレンのグラフト物が生成し易い。すなわち、発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の発泡剤の保持性および型内成形性等に重要な動きをするホモポリスチレン量が減少するという問題があった。これに対して、 $t$ -アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を用いた場合には、上記グラフ

であろう。

このような重合方式そのものは特公昭52-33156号公報および同52-47515号公報によって公知であり、またこの重合方式による発泡性樹脂粒子の製造法も前記した通り公知である（特公昭53-11993号公報および同59-3487号公報）。従って、この重合方式に関して下記したもの以外に必要な場合は、これらの公知文献を参照することができる。

##### <ポリエチレン系樹脂>

本発明で用いられるポリエチレン系樹脂粒子としては、エチレンの少なくとも優位量（50重量%以上）からなる重合体もしくは共重合体の粒子、たとえば（イ）分岐状低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等の単独重合体、および（ロ）エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ブテン・1共重合体、エチレン・ブテン・1共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル

共重合体、エチレン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体等の共重合体が挙げられる。

これらは、ポリエチレン系樹脂に慣用されているところに従って、必要に応じてステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、エチレンビスステアリン酸アミド等の核剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加したものであってもよい。

本発明で使用するポリエチレン系樹脂粒子の大ききには格別の制限はいないが、生成するスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の粒子の大ききがこれによって規制されることを考えれば、通常0.1〜5 $\mu$ m/個程度の大ききが好ましい。このような粒径のポリエチレン系樹脂粒子としては、押出機中で加熱混合してストランドカット、水中カット、ホットカット等により造粒ベレット化したようなものが好ましい。

#### <スチレン系単量体>

スチレン系単量体としては、非置換スチレンおよび枝および（または）側鎖置換スチレン（置換

基は、低級アルキル、ハロゲン原子、特に塩素原子、その他）のいずれも対象となるが、非置換スチレンが一般に好ましい。また、スチレン系単量体は、スチレン単独の外に、スチレンと上記の置換スチレンとの混合物、たとえばクロルスチレン類、p-メチルスチレン等のビニルトルエン類、 $\alpha$ -メチルスチレン等との混合物（スチレンが優位置を占めることが好ましい）であっても、スチレンと他の共重合可能な少量の他の単量体たとえばアクリロニトリル、メタクリル酸アルキルエステル（アルキル部分炭素数1〜8程度）、アクリル酸アルキルエステル（アルキル部分炭素数1〜8程度）、マレイン酸モノないしジアルキル（アルキル部分炭素数1〜4程度）、ジビニルベンゼン、エチレングリコールのモノないしジアクリル酸ないしメタクリル酸エステル、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、その他との混合物、が使用される。

スチレン系単量体の添加量は、ポリエチレン系樹脂粒子100重量部に対して通常20〜400

重量部の割合であることが好ましい。この単量体の添加量が20重量部未満になると、生成する発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の発泡性、成形性が満足されにくくなる。一方、400重量部を越えると、繰り返しの外部応力に対して歪みの回復力が低下する傾向が大きくなる。

なお、スチレン系単量体には、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、酢酸エチル、フタル酸ジオクチル、テトラクロルエチレン等の可塑剤物質、少量の油性重合禁止剤、水性重合禁止剤、メルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレン単量体等の連鎖移動剤、難燃剤、染料等を添加しておくことができる。

#### <重合開始剤>

本発明で用いられる重合開始剤は、特定のもの、すなわちt-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤を少なくとも一部とするものである。

t-アミロキシラジカルを発生する有機過酸化物開始剤としては、t-アミルパーオキシネオデ

カノエート、t-アミルパーオキシネオヘプタノエート、t-アミルパーオキシビバレート、t-アミルパーオキシオクトエート、t-アミルパーオキシベンゾエート、t-アミルパーオキシアセテート、1,1-ジ-(t-アミルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ジ-(t-アミルパーオキシ)プロパン、エチル3,3-ジ-(t-アミルパーオキシ)ブチレート、0,0-t-アミル0(2-エチルヘキシル)モノパーオキシカーボネート等が挙げられる。

前述した様に、重合開始剤には、たとえばベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシオクトエートなどのようにベンゾイルラジカルまたはt-ブトキシラジカルを主に発生する開始剤があるが、重合の際ポリスチレンとポリエチレンのグラフト物が生成し易く、ホモポリスチレン量を減少させるので、本発明で使用する開始剤として好ましくない。しかし、このようなベンゾイルラジカルやt-ブトキシラジカルを主に発生する開始剤やアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ

系開始剤は、本発明で使用する前記の $t$ -アミロキシラジカルを発生する開始剤と併用することが可能である。

本発明の実施において、ポリエチレン系樹脂が、融点 $100\sim 123^{\circ}\text{C}$ の低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体等のエチレン系樹脂である場合、重合開始剤として10時間の半減期を得るための分解温度が $50\sim 105^{\circ}\text{C}$ のステレン重合に主として用いる重合開始剤や、10時間の半減期を得るための分解温度が $105^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ のエチレン系樹脂の架橋に主として用いる架橋剤、例えばジクミルパーオキシド、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド、 $t$ -ブチルクミルパーオキシド等を併用してもよい。

本発明における重合開始剤の使用量は、ステレン系単量体100重量部に対して0.1~5重量部程度、好ましくは0.3~3重量部、である。ベンゾイルラジカルまたは $t$ -ブトキシラジカルを主に発生する重合開始剤を併用する場合、その

使用量はステレン系単量体に対して3重量部以下が望ましい。重合開始剤の使用量が少なすぎると重合が完結しないので未反応ビニル単量体の量が多くなるし、多すぎると脆い発泡体を与える樹脂粒子が生成する。

本発明における重合温度は、使用する重合開始剤の分解温度、生成させるポリマーの重合度、及びステレン系単量体の吸収速度等を考慮してきめられ、通常 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲から適宜に選定される。

本発明における重合開始剤は、ステレン系単量体の添加前に重合系に添加しておいてもよいし、単量体に溶解させて添加してもよい。

#### <懸濁重合>

本発明の重合反応は水性媒体中で行なわせる。その水性媒体中には、分散安定剤として、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子物、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の水難溶性の無機分散剤等を添加することができる。そ

して、無機分散剤を添加するときには、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤を使用するのが望ましい。分散剤の使用量は水に対して0.1重量%以上が好ましい。しかし、4重量%以上もの多量の使用は、不都合ではないけれども、多量の使用に見合う効果の向上が望めないで、経済的にはむしろ不利となる。

#### <発泡剤の導入>

本発明によってステレン改質ポリエチレン系樹脂を発泡性のものとして製造する場合は、添加するステレン系単量体の重合の前後を問わず、慣用技術にしたがって有機発泡剤を添加して、生成ステレン改質ポリエチレン系樹脂粒子に該発泡剤を含浸させる。

その場合の有機発泡剤としては、ステレン系モノマーの重合物であるステレン系樹脂の軟化点よりも低い沸点を有するもの、たとえば、ヘキサン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルブタン、イソブタン、プロパン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメ

タン等の単独または混合物が使用される。

本発明における有機発泡剤の添加時期は、重合工程中に添加する場合にはモノマーの70重量%が重合してから添加するのが望ましく、また重合が99%以上完結した時点で添加して、引続き発泡剤の含浸を行なわせてもよい。

さらに、重合反応を終了して得られたステレン改質ポリエチレン系樹脂粒子に新たに水性媒体を加えて分散させ、これに発泡剤を添加して発泡剤の含浸処理を行なわせてもよい。

#### <実験例>

以下の実施例および比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明は、これらに限定されるものではない。

#### 実施例1

内容積3リットルのオートクレーブ内に、純水900gおよび分散剤として第三リン酸カルシウム18gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.045g、更に亜硝酸ナトリウム0.09g、を加えて水性媒体とした。

次に、融点105℃の低密度ポリエチレン「ユカロンHE-60」(三菱油化(株)製、商品名)を押出機にてストランド状に押し出し、これを切断して粒状にしたポリエチレン粒子198gと、  
 t-アミルパーオキシオクトエート2.0g、t-アミルパーオキシベンゾエート4.0gおよびジクミルパーオキサイド1.3gからなる触媒系と、キシレン12gをスチレンモノマー402gに溶解した単量体溶液とを前記水性媒体中に懸濁させ、1時間で75℃まで昇温し、同温度で6時間維持した後、80℃まで昇温し、同温度で4時間維持してスチレンを重合させたのち、125℃に2時間で昇温させ、同温度で2時間保った。  
 125℃/2時間の加熱によって、樹脂粒子内部で架橋が進行した。

ついで、70℃まで冷却後、75gのブタンを水性媒体中に添加して3時間保持することにより、ブタンを樹脂粒子中に含浸させた。

懸濁液を常温に冷却したのち、内容物を水と分離して取り出し、硝酸にて第三リン酸カルシウム

を溶解除去後、水洗して、スチレン改質発泡性改質ポリエチレン粒子を得た。

この発泡性樹脂粒子を、30リットルバッチ式予備発泡機にてスチームにより97~100℃に加熱して、20g/リットルの予備発泡粒子を得た。

この予備発泡粒子を1日熟成後、縦400mm×横400mm×肉厚50mmのキャビティーを有しかつ蒸気透過孔を有する金型内に充填し、スチーム圧力を0.6、0.7、および0.8kg/cm<sup>2</sup>・Gと変えて各10秒間加熱して、予備発泡粒子を膨張、相互融着させ、ついで冷却して、型物発泡成形品を得た。この成形品は、表1に示したように、成形性、外観および融着が良好であった。

#### 実施例2

t-アミルパーオキシベンゾエート4.0gのかわりに、t-ブチルパーオキシベンゾエート4.0gを用いること以外は実施例1と同様に実施して、型物発泡成形品を得た。得られた成形品は、表1に示した通り良好であった。

#### 比較例1

t-アミルパーオキシオクトエート2.0gのかわりに、t-ブチルパーオキシオクトエート2.0gを用いること以外は実施例2と同様に実施して、型物発泡成形品を得た。このものは、表1に示す通り、スチーム圧力が低圧の場合にやや成形性の劣るものであった。

#### 比較例2

t-アミルパーオキシオクトエート2.0gのかわりに、ベンゾイルパーオキサイド2.0gを用いること以外は実施例2と同様に実施して、型物発泡成形品を得た。このものは、表1に示す通り、スチーム圧力が低圧の場合にやや成形性の劣るものであった。

#### 実施例3

スチレンモノマーの量を402gから198gに変更する以外は、実施例1と同様に実施して、型物発泡成形品を得た。得られた成形品は、表1に示す通り良好であった。

表 1

	開 始 剤	成形品 倍 率	成 形 品 外 観*				融 着 (%)
			成形スチーム圧力(kg/cm <sup>2</sup> ・G)				
			0. 6	0. 7	0. 8		
実施例 1	t・アミルパーオキシオクトエート	50倍	◎	◎	◎	90	
	t・アミルパーオキシベンゾエート						
実施例 2	t・アミルパーオキシオクトエート	50倍	○	◎	◎	90	
	t・ブチルパーオキシベンゾエート						
比較例 1	t・ブチルパーオキシオクトエート	50倍	×	○	◎	85	
	t・ブチルパーオキシベンゾエート						
比較例 2	ベンゾイルパーオキサイド	50倍	×	△	○	70	
	t・ブチルパーオキシベンゾエート						
実施例 3	t・アミルパーオキシオクトエート	40倍	◎	◎	◎	90	
	t・アミルパーオキシベンゾエート						

\* ◎: 極めて良好 ○: 良好 △: 不良 ×: 極めて不良

特開平4-183706(7)

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

// C 08 L 23:04

⑦発明者 加藤 幸男 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーディツシェ  
株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**